



TITLE:

Diethylperoxide の熱分解に対する酸化窒素の影響

AUTHOR(S):

守谷, 健一

CITATION:

守谷, 健一. Diethylperoxide の熱分解に対する酸化窒素の影響. 化学研究所講演集 1946, 15: 30-31

ISSUE DATE:

1946-11-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73786>

RIGHT:

であつた。猶 A-Ald. に依る反応が最初に起り後で B-Ald. 処理の行はれる上述の場合にも、亦 B-Ald. 処理を最初に行ひ後から A-Ald. 処理を行つても何れの場合にも後のアセタール化処理で最初に結合したアセタールが後から行ふ処理のために脱アセタール化する事を認めた。A- 及 B-Ald. の混合アセタール化物の性質の一つとして水に対する膨潤性を測つた。

28. Diethylperoxide の熱分解に対する酸化窒素の影響

宇 谷 健 一

Diethylperoxide の熱分解は温度 160°C より緩徐に始まり、 170°C 以上になると、或る圧力以上で爆発的に分解する。この反応は連鎖反応的特性と一分子反応的特性を併せ持つて居る様に考へられる。酸化窒素は有機自由基と結合することが知られて居る。今緩徐並に爆発的熱分解に酸化窒素の影響を検し分解機構を明らかならしめんとした。実験結果の主なるものは次の通りである。

1) Diethylperoxide と酸化窒素を諸種の比に混じてその緩徐反応を $170 \sim 240^{\circ}\text{C}$ まで測定した。この場合明らかに誘導期間が存在し、NO の量の増加と共に長くなる。而も之等の反応は一分子反応である。この反応の温度係数より、活性化熱を計算すると、 30K cal/mol を得る。これは NO を添加しない場合の活性化熱と一致する。誘導期間に於て極めて僅かの圧力減少が認められる。50% 以上の NO を添加すると、認められる反応は起らない。

2) 爆発的分解に対しては 1~3% の NO は殆ど影響がなく、5% 以上になると爆発限界圧が上昇し、誘導期間を生ずる。 230°C 以上では Diethylperoxide のみの爆発限界圧曲線に一致する。

3) 緩徐反応の誘導期間 τ と初圧 P 、絶対温度 T との間に次の関係がある。

$$\tau \cdot P^n \cdot e^{-\frac{r}{T}} = \text{const.}$$

n 及び r は恒数である。爆発的分解に於ては以上の関係は成立しない。

以上の結果より $C_2H_5OOC_2H_5$ と NO と衝突して、 $C_2H_5ONOO C_2H_5$ が一定濃度生成されて分解し、それ迄の時間は誘導期間であつて、之が C_2H_5O と C_2H_5ONO に分解し、 C_2H_5O なる自由基の分解の様式の相異、即ち $HCHO$ と CH_3 になる時は、 CH_3 基が連鎖橋体となり爆発的に分解し、之が CH_3CH_2 と H になる時は緩徐反応となる。提議された反応機構より速度式を求めると、次の如くなる。

$$-\frac{dx}{dt} = kx(a + [CH_3]) \quad \text{但し } k, a \text{ は恒数}$$

29. ポリヴィニルアルコール系合成繊維(合成一号)の摩擦強度に就て

川 上 博

一般に織布の実際の耐久力はそれを構成する繊維の諸性質、即ち強伸度、結節強度等に影響される事勿論であるが近時特に屈折強度、摩擦強度がより大きい影響を及ぼす事が指摘されるに至つた。屈折強度に就いては二、三の研究結果があるに反し摩擦強度に関しては現在のところ殆んど基礎的実験結果がない。即ち繊維の強伸度、織度或は線状分子の重合度等が摩擦強度に如何に関係するかと云ふ事は明らかにされておないのである。

我々は合成一号の単繊維を使用し之等の関係を明らかにした。摩擦試験機はアムスラー式針金摩擦試験機を使用し 100 本の中間算術平均値を求め論議した。

1. 強度の影響

繊維の織度(2.05~2.25d)、伸度(20.0~21.6%)を同一とし強力の異なる(5.91, 6.95, 8.08, 8.96g)ものについて荷重 1.00g/本~3.00g/本の範囲内で摩擦強度を測定、經軸に \log 摩擦回数をとり横軸に \log (荷重g/強kg $\times 100$) をとり図示した。この結果より繊維の強度大なる程摩擦強度は弱い事が分つた。然し同一荷重下では強度大なる程摩擦強度も大であること勿論である。